

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—147048

⑬ Int. Cl.³
G 01 N 27/46

識別記号

庁内整理番号
7363—2G

⑭ 公開 昭和57年(1982)9月10日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 電気化学的ガス・センサ

⑯ 特 願 昭57—15016

⑰ 出 願 昭57(1982)2月3日

優先権主張 ⑱ 1981年2月3日 ⑲ イギリス
(GB) ⑳ 8103258

㉑ 発 明 者 ヤット・シエイン・チャン
英国ロンドン・エスダブリユ16
ノーベリー270

㉒ 発 明 者 アントニー・デズモンド・シヤ
ンド・タントラム
英国サリー・グレイト・ブック
ム・ダウンスウエイ50

㉓ 発 明 者 ブライアン・スチュアート・ホ
ツプス

英国サリー・チャートシー・ラ
イン・アームナース・ロード19
4

㉔ 出 願 人 コール・インダストリイ(パテ
ンツ)リミテッド
英国ロンドン・エスダブリユ1
エツクス7エイイー・グロスベ
ナー・ブレイス(番地なし)ホ
バート・ハウス

㉕ 代 理 人 弁理士 曾我道照

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1 発明の名称

電気化学的ガス・センサ

2 特許請求の範囲

1 第1の扁平検知電極と、第2扁平対向電極と、該両電極間に接触して設けられた扁平の疎水性の非導電性多孔質分離要素とを有する電気化学的セル組立体の形態にある電気化学的ガス・センサにおいて、前記分離要素(1)は前記対向電極の面に設けられた開口を通る疎水性で非導電性の多孔質芯要素(2)と接触し、該芯要素(2)は電解質が部分的に充電された電解質室(3)内に延びて該電解質と接触し、前記組立体は被検知ガスが検知電極に接近することを許容すると共に、組立体のあらゆる配位において前記検知電極および対向電極間に電解質接触を与えることを特徴とする電気化学的ガス・センサ。

2 芯要素が対向電極に設けられた孔またはスリット(4)を貫通している特許請求の範囲第1項記載の電気化学的ガス・センサ。

3 さらに第2の扁平基準電極(5)を有している特許請求の範囲第1項または第2項記載の電気化学的ガス・センサ。

4 基準電極が対向電極と実質的に同じ平面内にある特許請求の範囲第2項記載の電気化学的ガス・センサ。

5 基準電極および対向電極が共通の扁平支持部上に担持されておいて、電子的に互いに隔離されている特許請求の範囲第4項記載の電気化学的ガス・センサ。

6 基準電極が対向電極の面とは異なる平面内に在り、前記芯要素と接触関係にある別の扁平な疎水性で非導電性の多孔質分離要素により該対向電極から分離されており、前記芯要素は前記別の分離要素の平面に形成された開口を貫通している特許請求の範囲第2項記載の電気化学的ガス・センサ。

7 1つまたは2つ以上の電極が、多孔質の焼成されていない PTFE テープの扁平な支持体に結合された PTFE 粒子と混合された触媒か

- らなる特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記 載の電気化学的ガス・センサ。
- 8 / つまたは2つ以上の電極の触媒を、白金、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、金、銀、炭素およびそれらの混合物または合金のうちから選択した特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。
- 9 検知電極が、酸化可能なガスの検出および測定用陽極である特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。
- 10 検知電極が還元可能なガスの検出および測定用陰極である特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。
- 11 対向電極が周囲の空気から酸素を受ける酸素還元陰極である特許請求の範囲第9項記載の電気化学的ガス・センサ。
- 12 基準電極が周囲空気から酸素を受ける酸素

ー水カップル電極である特許請求の範囲第3項ないし第11項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。

- 13 対向電極および基準電極のうちの1つもしくは双方が、組立体の表面に延びて電極への酸素の拡散を許容する疎水性の多孔質支持体上に担持されている特許請求の範囲第11項または第12項記載の電気化学的ガス・センサ。
- 14 さらに、検知電極と被検知ガスとの間に拡散バリアを有している特許請求の範囲第1項ないし第13項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。
- 15 拡散バリアが、毛細管、多孔質の膜、Knudsen 拡散バリアおよび非多孔質のプラスチック・フィルムのうちから選択されている特許請求の範囲第14項記載の電気化学的ガス・センサ。
- 16 センサ組立体の毛細管挿入物により形成された毛細管を用い、そして該挿入物の材料は

- 該挿入物が挿入される材料よりも高い熱膨張係数を有している特許請求の範囲第15項記載の電気化学的ガス・センサ。
- 17 検知電極と基準電極との間に電流を維持するための手段およびセンサの基線を調節するために電流を調節する手段を備えている特許請求の範囲第2項ないし第16項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。
- 18 / 個が検知電極に接続された抵抗器と、該抵抗器の第2の側および基準電極間と一定の電位を維持し、制御するための手段とを設け、被検出ガスに露出した場合に検知電極の電位変化に等しく且つ該ガスの濃度の尺度となる信号を前記電極を介して発生する特許請求の範囲第3項ないし第17項のいずれかに記載の電気化学的ガス・センサ。
- 19 基準電極が酸素ー水カップル電極としての働きをなし、定電位を零ボルトに維持する特許請求の範囲第15項記載の電気化学的ガス・センサ。

- 20 圧力変化を許容するために前記室と周囲雰囲気との間におけるガスの流れを許容するために、組立体にガス通気手段(34)を設けた、電解質で部分的に充填されている電解質室を有している電気化学的ガス・センサ。
- 21 前記通気部が電解質上の疎水性多孔質の膜(36)により閉鎖された手細管孔である特許請求の範囲第20項記載の電気化学的ガス・センサ。

3 発明の詳細な説明

本発明は電気化学的ガス・センサに係わり、特に、対向電極および介在する電解質を備え、且つまた第3の基準電極を有し得る電気化学的セルの少くとも1つの電極で被検知ガスもしくは蒸気を反応せしめ、該セルを流れる電流または該セルの特性電位が被検知ガスまたは蒸気の濃度の関数となるガス・センサに関する。

安全監視、汚染制御、火災検出および煙道ガス分析のためにガス検知装置に対する需要は増加しつつある。特に、携帯可能で、比較的廉価

でしかも使用要件に適合し、コンパクトで重量で堅牢性、信頼性があり、比較的廉価である計器もしくはセンサに対する需要は大きい。

この種の計器において生ずる特殊な問題として、電極間に十分な電解質接統を確保することに関連する問題がある。このような電解質接統がなければ、セルの基本的動作は非常に悪い影を受ける。この接統は、センサもしくは計器の姿勢もしくは配位ならびに周囲の湿度変化から生ずる電解質の感知し得る程の容積変化に関係なく、安定に維持する必要がある。

本発明の1つの目的は、構造が単純で、高い完全性信頼性および耐腐蝕性を有し、しかも電気化学的センサに往々見受けられるような上述の問題を回避した小型でコンパクトな電気化学的ガス・センサを提供することにある。

本発明によれば、第1の扁平検知電極と第2の扁平対向電極と該両電極間に接触して設けられた扁平の疎水性の非導電性多孔質分離要素とを有する電気化学的セル組立体の形態にある電

気化学的ガス・センサにおいて、上記分離要素は上記対向電極の面に設けられた開口を通る疎水性で非導電性の多孔質芯要素と接触し、該芯要素は電解質が部分的に充電された電解質室内に延びて該電解質と接触し、上記組立体は被検知ガスが検知電極に接近することを許容すると共に、組立体のあらゆる配位において上記検知電極および対向電極間に電解質接統を与えることを特徴とする電気化学的ガス・センサが提案される。

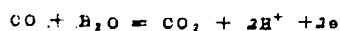
このセンサは、追つて詳述するように第3の(基準)電極を備えることができる。

芯要素は分離要素と一体にすることができるが、製造を容易にするためには同じ材料から形成された2つの別個の部品とするのが便利である。円筒形状のセンサ組立体の場合には、芯要素は中心に位置させて、孔またはスリットを介し対向電極を貫通するようにするのが有利であり、そしてまた基準電極をも貫通するようにすることができる。本発明の芯部もしくは芯要素

の配列によれば、(周囲湿度および温度の変化によつて生じ得る)電解質の容積変化あるいはまたセルの姿勢の変化に全く関係なく、電極間の空間に充分な電解質供給を行なうことができ、電極の間隔を非常に小さくすることによりセンサの大きさを減少することができる。この様にして非常にコンパクトなセンサを実現し得る。

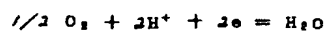
本発明は特に、一酸化炭素、硫化水素、エチル・アルコール、二酸化イオウ、チツ素酸化物等々のような酸化可能なガスおよび蒸気の検知に適用可能であるが、しかしながらまた還元可能なガスの検知にも適用することができる。

次に一例として一酸化炭素の検知と関連し原理を説明するが、しかしながらこれは非常に広汎のガスに適用できることを例示する単なる一例であると理解されたい。センサの1つの電極(陽極)においては、次式により電気化学的酸化が生ずる。

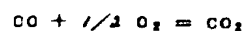


対向電極には、例えば次のような酸素の還元

プロセスが生じなければならない。



従つてセンサ・セルの総合反応はこれら2つの電極反応の和である。即ち、



ファラデーの法則から、陽極で反応する一酸化炭素のフラックスもしくは流れは電流に比例する。

陽極への一酸化炭素の流れもしくはフラックスを適当な拡散バリア(障壁)により大きく制限すれば、実質的に全ての一酸化炭素が陽極に達して反応し、それによりこの箇所における濃度を本質的に零に減少することができる。この場合一酸化炭素のフラックスもしくは流れは拡散バリアの拡散抵抗ならびに拡散バリア外側の一酸化炭素の濃度によつて決定される。従つて、一酸化炭素の濃度と検知セルから発生される電流との間には直接的な関係がある訳である。

拡散バリアは、溶解拡散プロセスで被検ガスが浸透する薄い非多孔質のプラスチック・フィ

ルムの形態とすることができ、しかしながらこの場合には、センサの温度係数は非常に高くなるので、小さい温度係数および卓越した安定性を有する英国特許第1571282号明細書に記載されているような気相拡散バリアを用いるのが好ましい。別法として、英国特許第2049932号明細書に記載されている Knudsen 拡散バリアを用いることができよう。

被検ガス、例えば一酸化炭素の検知電極における反応を促進するために、電極は好ましくは大きい表面積にわたって適当な触媒を有する必要がある。プラチナもしくは白金、金、パラジウム、それらの混合物または合金のような貴金属が、このような反応を促進するために他の添加物と共に一般に用いられることが多い。選らばれる電極材料はまた或る程度電子導体でなければならない。他の好ましい電極材料としてはイリジウム、オスミウム、銀および炭素ならびにその他の混合物または合金が挙げられる。

ガスが、同じ浸透路を経て、セルから電解質

が漏洩することなく、電極触媒に達するようにするために、薄い非多孔質のプラスチック・フィルムを使用することができるが、好ましい電極形態としては、燃料電池技術分野で用いられているようないわゆる疎水性電極を挙げることができる。この種の電極においては微分割された活性電極材料をポリテトラ・フルオール・エチレン(PTFE)の微粒子と親密に混合される。該ポリテトラ・フルオール・エチレン(PTFE)は結合剤としての働きをなすばかりでなく、疎水性であるので水性電解質によつて浸潤されることはなく、電極を通してのガス浸透路を維持することができる。この触媒混合物は適当な導電メッシュに格納し、次いで最終的にガス側に多孔質のPTFEの層を設けて、「防水」性にする。別法として触媒混合物をPTFEテープに圧着することもできる。

被検ガスが検知電極で酸化される一酸化炭素または硫化水素のような還元剤である場合には、対向電極(陰極)は還元(陰極反応)プロセス

を維持することができねばならない。このような電極の例として二酸化鉛電極および酸素還元電極が挙げられる。検知電極をモニタもしくは制御するために第2の基準電極を設けることもできる。

一般には酸性の電解質が選らばれる。と言うのはアルカリ性電解質では、周囲空気中のガスまたは透過ガスを監視する場合に二酸化炭素干渉に関連する問題があるからである。用いられる酸は例えば硫酸、リン酸または過硫酸とすることができる。

自明なことであるが、電極、集電要素およびセンサ・セル・ハウジングのような電解質と接触するセンサの全ての要素は電解質と両立し得る材料から形成しなければならない。この理由から、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE、ABSのようなプラスチックを用いてセル・ハウジングを構成した。

酸化可能なガスを検知するために、対向電極は酸素還元電極としての作用をなす。検知電極と

同じ層のものとするのが好ましい。そしてこの酸素電極には多孔質PTFEテープの周辺部から該テープを通して内向きの半径方向拡散により周囲空気から酸素を供給する。

基準電極が設けられる場合には、この基準電極も類似の型として酸素-水カップル電極に形成し、対向電極の場合と同じ仕方で酸素を受けようにする。この基準電極は検知電極と対向電極との間または検知電極から離間して対向電極の面上に配置することができる。いずれの場合にも、この第2の電極は芯要素を通すことができるように開口が形成され、そして電解質接続を確保するために芯要素と基準電極と接触する追加の多孔質分離要素を有することができる。別法として、第2の電極を、対向電極を支持するPTFEテープ自体に該対向電極から離間して設けることができ、そして別個の電気接続をなすことが可能である。

第2の電極は後述するように、検知電極の電位をモニタもしくは制御したり、あるいはまた

センサ出力の基線を制御するのに用いることができる。

以下添付図面に示した本発明の原理を具現した構造例に関し説明する。なお図示を明瞭にするために、図面は奥尺に基づいておらず、いくつかの要素例えば PTFE テープおよび集電要素の厚さは誇張して示されている。

第1図を参照するに、検知電極1は、触媒/PTFE 混合物が結合されている多孔性の PTFE テープから構成されており、該触媒/PTFE 混合物はテープよりも小さい直径の領域を覆うように結合されている。対向電極2も類似の構造をしておるが、孔3が設けられておつて、この孔には芯要素4が通されて電解質容器/膨張室5に通している。ストリップ状の集電要素6、7が検知電極および対向電極にそれぞれ接触しており(第2図をも参照)、端子ピン8(図には1箇所だけが示されている)に接続されている。芯要素4は分離部材9から延びている。該分離部材9はさらに他の分離部材10および環状ガ

asket 11と共に、電極間に内部サンドウイッチ構造を構成している。なおガスケット11は多孔性の PTFE テープから適宜切断して形成することができよう。

検知電極1の上方には、リング12ならびに該リングよりも小さい厚さの剛性の保持リング13が設けられている。該リング12の下側面にはスロット(図示せず)が形成されておつて、集電要素6および7が係合し得るようになつている。頂部板14には毛細孔15が形成されており、これら毛細孔15は被検出ガスのアクセス(出入り)を抑制するための拡散バリア(障壁)を形成している。さらに頂部板14には、検知電極を横切る方向における拡散を可能にするように空洞16が形成されている。電解質容器/膨張室5は底部板17に形成されており、芯要素4は孔18を貫通して該室5内に延びておつて、芯延長部4aと良好な接触をなすように配列される。該芯延長部4aは室5の周壁に附つて延在しており、センサのあらゆる

る位置で電解質と接触するようになつている。

第1A図および第1B図の平面図において、孔19は端子ピンもしくは端子柱8のためのものであり、他の孔は組立用ボルトを通すためのものである。

組立後に、構造全体は頂部板14および底部板17を介してボルトおよびナット(図示せず)により締着し合わされる。ナットおよびボルトはリングを適当に圧縮するように充分に締めつける。触媒で覆われていない電極1および2の PTFE テープの外側の環状部分はこのようにして PTFE ガスケット11と緊密な圧縮接触関係におかれる。電極からセル外部に出る集電要素の周りには PTFE が封入される。このようにして疎水性の多孔質 PTFE が水分の侵入に対して非常に大きな抵抗があるために極めて高品質の密封が達成される。リング13の高さもしくは厚さは、単にボルト締めにより所望の圧縮度を得られるように選ばれる。13でない13'のリングの圧縮で充分であることが判つた。

そこで組立体を上下に反転して、電解質を容器5内に導入し、該容器5を部分的に充填し、しかる後にカバー板20を板17内の位置で密封する。電解質は芯部4を介して分離部材9および10まで吸い上げられて電極間に電解質接触を形成する。この電解質の量は、貯蔵室/膨張室5を部分的にだけ満すように選ばれている。従つてセンサの動作中水蒸気の捕捉あるいは損失から生ずる容積変化を許容できるようになつている。

第2図において、陰影を付けた部分は PTFE に結合された触媒領域を表わす。Aは検知電極1を示し、Bは対向電極2を示している。またCはJ電極方式のための1つの配列を示すものであり、1つのセグメントは対向電極として働き、他方のセグメントは第Jの電極もしくは基準電極としての働きをなす。なお対向電極および基準電極の面積は図には等しい面積として示されているが、所望ならば差異を付けてもよい。

別法として、第Jの電極で第J図に示すよう

に別の要素を形成することもできる。なお第3図には、電極/分離部材/芯部のサンドウィッチ造が展開図で示されており、他のセンサ要素は第1図の場合と同じである。

検知電極1、集電要素7、分離部材10、ガasket11および分離部材9は第1図と類似の仕方で配列されている。他の2つの電極20および30は双方共に芯部8が貫通する開口を有しており、そして追加の分離部材31が電極29と30の間に配置されている。芯部8は分離部材10および31双方に接触するように配列されている。なお20および30は電極29および30のための集電要素である。電極29を対向電極として用い、電極30を第3の電極もしくは基準電極として用いることができる。別法として、電極30を対向電極として用いそして電極29を第3の電極もしくは基準電極として用いることができる。

対向電極の周辺への酸素の侵入は集電要素6、7間の間隙およびリング保持リング12に形

成されているスロットを介して生ずる。周辺に良好な分布を確保するために、狭く浅い環状の溝を底板17に切削することができる。その場合溝の外径はリング12の内径と同じにする。周辺から、酸素は対向電極2の多孔質PTFEテープを通つて半径方向内向きに拡散し、対向電極接触に達する。PTFEテープは、リング12により圧縮された場合でも十分な拡散性を維持する。この拡散性に関する要件に関しては追つて詳細に論ずる。第3の酸素還元基準電極を装着する場合には、この電極も類似の仕方で酸素供給を受ける。

別の構造として、リング12を電極1および2との間に配置し、ガasket11を省略することができる。しかしながら第1図に示した構造の方が好ましい。何故ならばこの構造によれば信頼性の高い密封が達成され、電解質とリングとの間の接触が回避されるからである。

多数の構成要素の適当な材料に関しては既に論じた。集電要素6および7は不活性で導電性

材料としなければならず、白金リボンが非常に適している。芯部および分離要素の材料もまた電解質に対して不活性でなければならない。適当な材料としては硅おけい酸ガラス・ファイバ・フィルタ・マツトあるいはポリエステル・ファイバ・マツトである。

電解質の濃度は、使用中に出会う平均湿度と近似的に平衡になるように選ぶのが好ましい。その様にすれば水分の損失あるいは捕捉による容積全体の変化を最小にすることができる。例えば、約65%の平均相対湿度に対しては、1.0Mの硫酸または5.0Mリン酸が適している。

上には、組立体はボルト締めされる旨述べたが、他の方法を採用することも可能である。例えば接着、超音波溶接、加熱溶接あるいはパネ・クリップをボルトの代りに使用することができる。別法として、組立体を外部の金属管内に包入して、リングを適当に圧縮した後、該金属管の端部を折り曲げて組立体を圧力下に保持し、維持することができる。この構造では、

ボルト用の孔18ないし19は不必要であり、そして集電要素6および7は孔19を介して引き出される。なお2電極方式の場合には追加の孔が必要となろう。なお本発明の基本的概念から逸脱することなく他のいろいろな構造を採用し得ることを付記する。

本発明の別の実施例においては、毛細管もしくは路を、大径の孔15に設けられたプラスチック製のスリーブを用いて形成することができる。この場合スリーブの材料は14の材料よりも大きな熱膨張係数を有するように選択する。温度が上昇すると、毛細管の孔は、熱膨張に差がある結果として狭はまる材料および寸法を適当に選択することにより、気相拡散バリア・センサの本来的に低い温度係数をさらに減少して零に近づけることができる。センサの感度は、任意所望の測定範囲に適合するように毛細管の径および寸法を変えることによつて容易に変更することができる。

以上に述べたセンサは、拡散モードで動作す

るのに適している。別法としてガスの流れもしくは気体の流れがセンサを横切つて連続して流れるように、適当なハウジングを頂部板14に装着することができよう。拡散モードで使用する場合には、対向電極への被監視ガスの侵入は検知電極への侵入よりも非常に小さくなければならない、対向電極でのガスの反応で信号に大きな影響が与えられないようにする必要があることは自明である。同時に酸素還元対向電極への酸素の侵入は酸素還元反応を維持するのに充分でなければならない。

一酸化炭素センサとして使用する場合の動作条件は次のように分析することができる。

ppmで表わした一酸化炭素の濃度を x とし、感度を $f(\text{pA/ppm})$ で表わして、センサ信号を $ix(\text{pA})$ とすると、センサにおける拡散は制限されているので、信号は陽極(検知電極)に対するガス流速の尺度として取り出すことができる。

陰極(対向電極)に対する一酸化炭素の流速

$$x \leq \frac{4.2 \times 10^3}{ab}$$

陰極における一酸化炭素の干渉を有意義なものにするためには、 b の値は30ないし100程度にする必要がある。極端な場合には、 a が1に等しい場合酸素の供給が不充分となり、一酸化炭素濃度の限界は $b=30$ の場合8400ppmとなり、 $b=100$ では4200ppmとなる。問題となる濃度がこれら限界よりも相当に小さい多くの監視事例には充分な許容差があることは理解されるであろう。

本発明によるセンサは、このような要件を満たすのに非常に適しており、そして実際においても、流速もしくは流量は、陰極として容易に入手可能な多孔質のPTFEテープを使用することにより所望の範囲内になることが判つた。必要ならば、テープの厚さ、有孔率、リングの直径および/またはリングの圧縮率を選択することにより付加的な制御を容易に達成できる。

標本ガスを陽極だけで監視する流れモードで

は、陽極に対する一酸化炭素の流速よりも非常に小さくする必要があり、例えば係数 b だけ小さくする必要がある。第1の条件として陽極に対する CO の流速は $\leq ix/b$ である。酸素および一酸化炭素に対し拡散定数が同じであるとする、陰極に対する酸素の流速は濃度比だけ比例的に大きくなる。また付加因子 2 を加えなければならない。と言うのは流速の尺度として電流の単位が用いられており、酸素の1モルは電気化学的に一酸化炭素の2モルに等価であるからである。従つて、 $2/10^6 (2.1 \times 10^6 \text{ ppm})$ の酸素を有する周囲空気からの陰極への酸素の流速は $(ix \cdot 2/b)(2.1 \times 10^6 / x)$ となる。

第2の条件として、この流速もしくは流量はセンサ電流(ix)を維持するのに充分な大きさよりも係数 a だけ大きくなければならない。従つて次式が成り立つ。

$$\frac{ix}{b} \cdot \frac{4.2 \times 10^3}{x} \geq a \cdot ix$$

または

センサを用いる場合には、陰極に対する酸素の流速がセンサ電流にとつて充分となるようにすることだけが必要である。

電気化学的ガス・センサで遭遇する問題として、センサが急速に上昇する濃度に曝された場合に、内部圧力が上昇し、その結果として電解質がシールに侵潤するという問題がある。ガス抜きまたは圧力逃し機構が設けられていない場合には、内部ガス圧力は絶対圧強に比例して増加する。この問題を解決するために、圧力変化を吸収するために変形するたわみ性のダイヤフラムを設けることを含む複雑な手段を採用した試みがなされている。本発明によれば、ガス抜き孔を設けることによりこの問題に対する新規な解決が与えられる。原理は第4図を参照することにより理解されよう。第1図に示した電解質容器5を閉鎖するのにカバー板20a(第1図のカバー板20に均等であるが以下に述べるように変形されている)が用いられる。このカバー板20aには狭い(毛細)孔J4が貫通し

ている。ガス透過性のスペーサ35が、カバー板20aの周辺に接着された多孔性のPTFEテープ36の層により孔34上に保持されている。既に述べたようにして、センサに電解質を充填した後に、このカバー板組立体を、カバー板20の場合と同様に既述の仕方で板17に密封する。多孔質のPTFEはガスの透過を許容するが電解質の透過は許容しない。センサの加熱で内部ガスが膨張すると、ガスは多孔質のPTFE層36および毛細管孔34を透つて逃げる事ができる。狭い毛細管孔は拡散に対して大きな制限を与えるが、流動に対する制限は非常に小さい。被検雰囲気ガスがセンサを取り巻いている拡散モードでセンサを動作する場合には、毛細管孔の寸法を、該毛細管孔および電解質/膨張室を経て電極に到る被検ガスの拡散速度が充分に低くなつて、信号に対する影響は無視し得るが、しかしそれでもなお十二分のガス抜きが許容されるように容易に選択することができる。このようにして選択される寸法はセンサ内の内部ガ

ス容積、最大加熱速度、センサの感度および板20aの厚さに依存するものであり、試行錯誤的方法で容易に選択することができる。1つの標準例として、1mm厚さの板で、孔の寸法が0.05mmないし0.5mmの範囲内のものとするのが適当であることが判つた。2mm厚さの板の場合には、これら寸法を係数 $\sqrt{2}$ だけ大きくし、伸長効果を得るようにするのがよい。なおガス抜きは上に述べたようにカバー板に適宜に設けることができるが、電解質容器/膨張室の適当な箇所に設けてもよいことは理解に難くない。なおこのようなガス抜きは、本発明の主たる原理を具現したセンサ以外のセンサにも適用可能であろう。

本発明に従い、多数のセンサを製作し、試験をした。これらセンサのほとんどのは約40mmの外径で10mm厚さであり、大きさを可能な限り小さくし、コンパクトにしたものである。これらセンサは、配位安定性、耐漏洩性、小さい温度係数および1ヶ月にも及ぶ長い試

験期間にわたつての信号の安定性の点で、非常に優れた結果を示した。

2つの電極しか有しないセルの場合には、このセル即ちセンサは陽極と陰極間に単純な負荷抵抗器を接続し、信号電流によりこの抵抗器に発生する電圧を適宜に増幅することにより動作することができる。別法として、電流ホロウ回路または電流-電圧変換回路を用いることもできよう。第2の電極は、検知電極が被検ガスの濃度に関係なく固定の電位に保持される慣用の静電位制御に用いることができよう。また第3の電極は以下に述べる2つの動作方法のいずれの場合にも使用可能である。

純空気中で動作している時の、空気還元陰極を用いた2電極センサで生ずる問題は、陽極と陰極との間における酸素還元活動度における差によつて生ずる残留基線に関する問題である。本発明の1つの特徴によれば、このような残留基線は、システムに第3の電極を設けて、この第3の電極と通常陰極である対向電極との間に

一定の電流を通すことによりバイアスを加えて消去される。基線を消去するのに必要とされるこの電流の所要の値は特定のセンサを用いて試行錯誤的に容易に選択することができる。陽極よりも陰極の方が高い酸素還元活動度を有するようにするのが好ましい。陽極は純空気中では高い陽極電位を有し、この場合には正の基線(陽極酸化)が生ずる。このような場合、基線を減少もしくは除去するのに必要とされる電流は、第3の電極から陰極に与えられる陰極電流である。なおこのような基線の消去という利点に加えて、特に応答が非常に鋭鋭になること、被検ガスへのセンサの長期間の露出中高い安定性が得られる等の数多の他の利点が得られる。なお上記電流およびその発生回路はセンサ信号およびその回路から完全に独立している。

本発明の別の特徴によれば、3電極構造のセンサは、第5図に示すような電子回路の1部であり、検知電極例えば酸化可能なガスを検知する陽極の電位は被監視ガスの濃度と共に変化し、

そしてこの陽極電位の変化を被検ガスの濃度の尺度として用いることができるように設計されている。

第1図を参照するに、検知セルもしくはセンサ・セルは点描図に示されておつて、陽極1、陰極2および基準電極3を有している。基準電圧線路22には、電子的手段もしくは水銀亜鉛電池のような適当な電池から給電される。基準電極3と回路点23との間に印加される電圧の選択は可変抵抗器24によつて行なわれる。演算増幅器25はこの電圧を一定に保持する。この電圧の値は、検知セル内での不所望な副反応が最小限度に抑えられるように選択すべきでありそして通常は陽極が純粋な空気中ではその休止電位領域にあるように選択される。

そこで陽極が、例えば一酸化炭素のような被監視還元ガスを含んでいる雰囲気と触れると、陽極の電位が変つて先に述べたように電流が発生する。陽極電位の変化 ΔV は $\Delta V = IR$ で与えられ、ここで I は陽極と陰極との間でセンサを

流れる電流であり、 R は負荷抵抗器26の値である。陽極電位の変化は従つて一酸化炭素の濃度の関数であり、この信号 ΔV は回路点27, 28から取り出して必要に応じ増幅し表示その他の目的に用いることができる。

負荷抵抗器を用い、被検知ガスの濃度の関数として陽極電位を変えろというこの動作方法は、検知電極を固定電位に保持する従来の静電位動作方法と比較し、回路雑音が非常に大きく減少するという点で実用上有意な利点をもたらすことが判つた。

以下本発明のセンサのいくつかの実施例に關し説明する。

実施例 I

ハウジング要素13, 14および17をアクリル樹脂から造つて、第1図に示したセンサ構造を実現した。陽極は、Lodge Industries社により製造されている約25%の多孔率を有し、0.1mm厚さの多孔性PTFEテープに白金黒とPTFE粒子の混合物を圧着して製造した。陰極

も類似の構造ではあるが、その中心部に3mm径の孔を設けた。分離部材および芯部はWhatman GF-0 ガラス・ファイバ紙から形成した。集電要素はプラチナ・リボンから形成した。電解質は10Mの硫酸とし、容器は3cm³として約1/3電解質を充填した。頂部板には3つの毛細管を形成し、壁厚1.5mmのシリコン・ゴム管を挿入した。その結果毛細管の内径は1mmで長さは4mmとなつた。このセンサは一酸化炭素に対し0.11AA/ppmの感度および0.05%/°Cより小さい温度係数を有していた。このセンサはいろいろな取付け姿勢で漏洩を生ずることなく数ヶ月以上にわたり良好に機能した。

実施例 II

センサを実施例 I の場合と同様に製作したが、実施例 I の場合と類似の構造および寸法を有するただ1つの中心制御毛細管を形成した点で実施例 I のものとは異ならせた。このセンサは0ないし1000ppmにわたり、0.022pA/ppmの一酸化炭素感度を有した。

実施例 III

センサを実施例 I の場合と同様に製造したが陽極触媒として白金黒の代りに微粉砕した金を用い、そして陰極触媒としてプラチナ黒および微粉砕金の混合物を使用すると共に10Mの硫酸の代りに50%リン酸を用いた。硫化水素および空気の混合物で試験したところ、センサは硫化水素に対し0.39AA/ppmの感度を示した。このセンサは信頼性があり、温度が変化してもその出力の変化は極めて小さく、しかも耐腐蝕性は完全であつた。

実施例 IV

第2図に示すようにして2電極センサを実現した。全ての電極は、実施例 I の場合のように多孔質のPTFEテープに白金黒とPTFE粒子の混合物を結合して形成した。分離部材および電解質は実施例 I と同じものにした。アクリル製の頂部板に単一の毛細管を形成し、壁厚3mmのシリコン・ゴム管を挿入し毛細管直径を0.875mmとし、長さを2.5mmとした。

第5図に示した回路を用いてセンサを試験した。即ち電極29(第3図)を対向電極(第5図の電極21に均)として用い、そして電極30(第3図)を基準電極(第5図の電極21に等価)として用いた。負荷抵抗器26は100オームとした。回路点21および23間の電位は零にセットした。回路点27および23間の負荷抵抗器26で測定した信号感度は一酸化炭素に対し3mV/ppmであつた。空气中またはチン素雰囲気中4000ppmまでの一酸化炭素濃度での試験で、直線形応答および安定な信号が得られた。10でないし30℃の範囲にわたり、信号はその平均値の±1.5%以上に変化することとはなかつた。

* 図面の簡単な説明

第1図は本発明による第1の実施例の展開縦断面図、第1A図および第1B図はそれぞれ第1図の頂部板および底部板の平面図、第2図は電極および集電要素の配列を示す平面図、第3図は本発明の第2の実施例の1部分の展開縦断

面図、第4図は電極室の1部分の横断面図、そして第5図は本発明によるセンサのための回路図である。

1・・・検知電極、2・・・対向電極、3、18・・・孔、4・・・芯要素、5・・・膨張室、6,7,32,33・・・集電要素、8・・・端子ピン、9,10,31・・・分離部材、11・・・ガスケット、12・・・オリング、13・・・保持リング、14・・・頂部板、15,34・・・毛細孔、16・・・空洞、17・・・底部板、20・・・カバー板、21・・・基準電位、22・・・接路、23,27,37,38・・・回路点、25・・・演算増幅器、29,30・・・電極、35・・・スペーサ、36・・・PTFEテープ。

特許出願人代理人

會

我

道

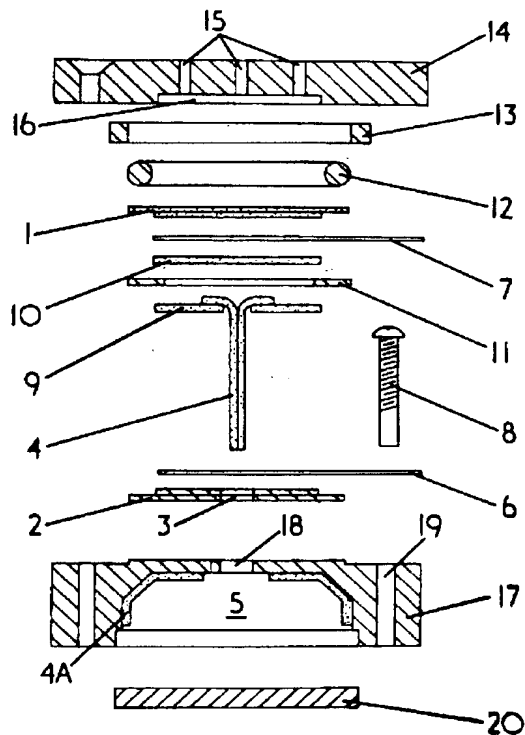


FIG 1

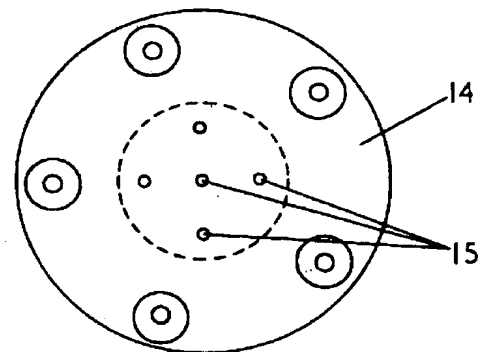


FIG 1A

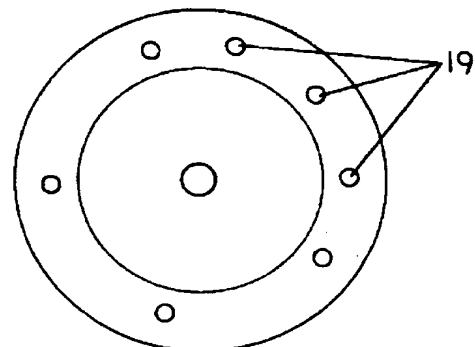
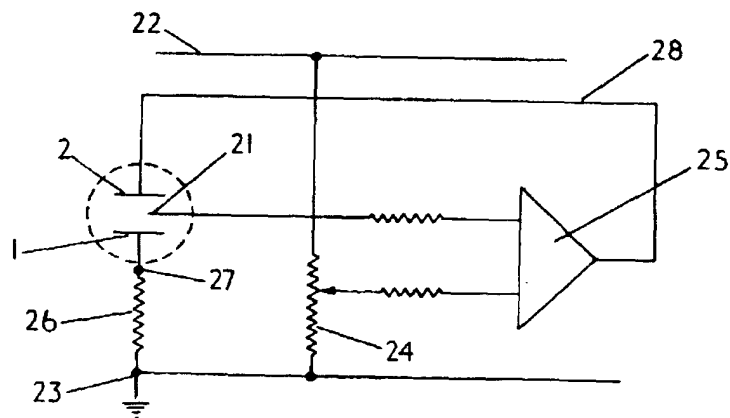
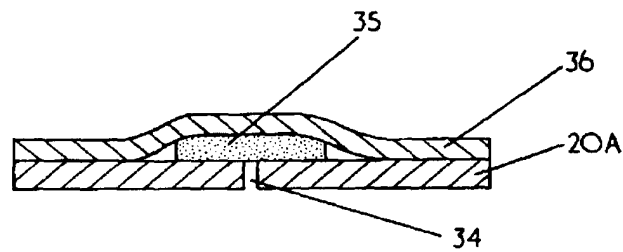
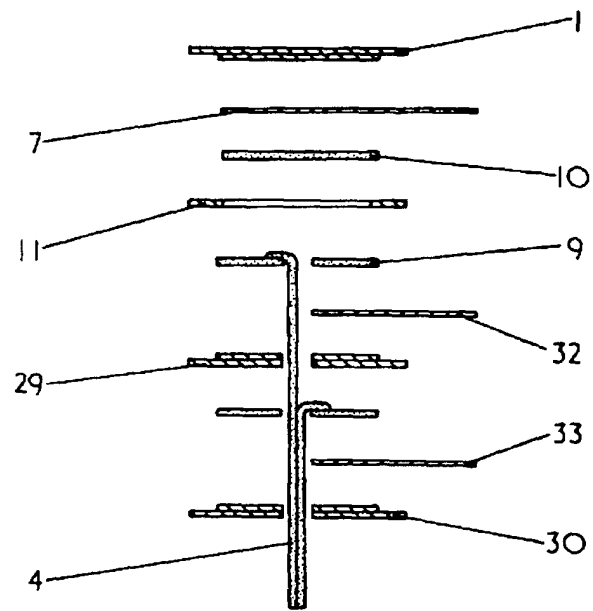
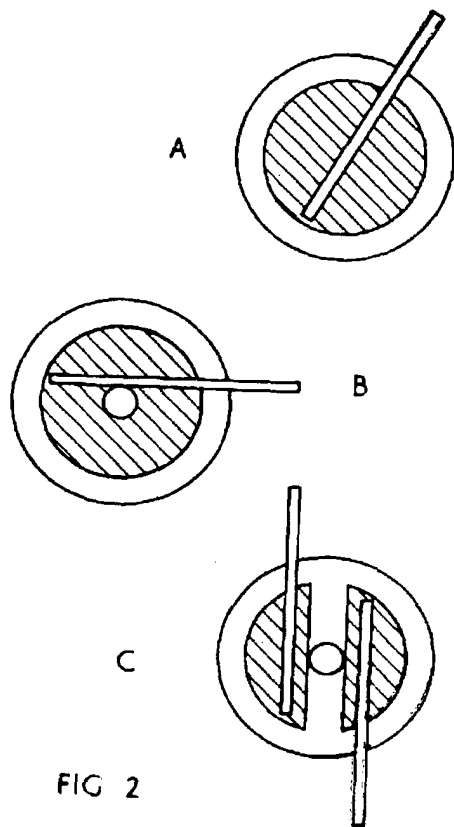


FIG 1B



手 続 補 正 書

昭和 57年 3 月 1 日

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 ジョン・ロバート・フィンボウ
英国ベドフォードシャー・ケム
プストン・スプリング・ロード
197

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 特 許 願 第 1 5 0 1 6 号

2. 発明の名称

電気化学的ガス・センサ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 コール・インダストリイ(パテンツ)リミテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号
丸の内ビルディング4階
[電 話・東 京 (216) 5 8 1 1 代表]

氏 名 (5787) 弁理士 曾 我 道



5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)